ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

UNIVERSITÉ
DE FRANCE.

ACADÉMIE
DE PARIS.

RECHERCHES

SUR LES

ACÉTATE, BUTYRATE ET VALÉRIANATE DE ZINC.

EMPOISONNEMENTS PAR LES SULFURES ALCALINS.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

le mardi 22 décembre 1846,

PAR A. LAROCQUE

DE BALLEROY (CALVADOS),

Préparateur des cours de chimie et de toxicologie à l'école de pharmacie,
membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques,
membre correspondant de la Société de pharmacie de Lyon, de la Société Linnéenne de Normandie,
ex-interne des hôpitaux et hospices civils de Paris.

rue des Catacombes, 9.

PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,

RUE RACINE, 28, PRÈS DE L'ODÉON.

1846

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

UNIVERSITÉ
DE FRANCE.

ACADÉMIE
DE PARIS.

RECHERCHES

SUR LES

ACÉTATE, BUTYRATE ET VALÉRIANATE DE ZINC.

EMPOISONNEMENTS PAR LES SULFURES ALCALINS.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

le mardi 22 décembre 1846,

Par A. LAROCQUE

DE BALLEROY (CALVADOS),

Préparateur des cours de chimie et de toxicologie à l'école de pharmacie,
membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques,
membre correspondant de la Société de pharmacie de Lyon, de la Société Linnéenne de Normandie,
ex-interne des hôpitaux et hospices civils de Paris.



PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,

RUE RACINE, 28, PRÈS DE L'ODÉON.

1846.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Richard.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Caventon, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Gaultier de Claubry.	
Lecanu.	Pharmacie.
Chevallier.	
Guibourt.	Histoire naturelle.
Guilbert.	
Guiart.	Botanique.
Caventou.	Toxicologie.
Soubeiran.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. Boudet.
Chatin.
Gobley.
Buignet.
Henry.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE ET A MA MÈRE.

Sentiments affectueux.

A MES SOEURS.

Amitié sincère.

A MM. LES PROFESSEURS

DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS.

Puisse ce faible travail vous prouver, Messieurs,
combien je suis reconnaissant des bienveillants conseils que vous m'avez donnés
et de l'amitié que vous m'avez toujours accordée.



A M. QUEVENNE,

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOPITAL DE LA CHARITÉ, ETC.

Hommage de ma sincère affection.

A MM. BONNEVIN ET PICQUENOT.

Témoignage de reconnaissance.

A M. WITTMANN,

FABRICANT DE PRODUITS CHIMIQUES.

Gage de mon amitié.

INTRODUCTION.



Le travail que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de messieurs les professeurs de l'École de pharmacie m'a été suggéré par cette observation que je fis il y a quelques années, que la racine de guimauve placée dans certaines circonstances de décomposition donnait un dégagement d'hydrogène, d'azote et d'acide carbonique, et que les produits liquides renfermaient de l'acide butyrique.

Depuis ce temps, je n'ai guère quitté l'étude de l'acide butyrique ou de ses sels, et dans cette thèse je vais chercher à établir les rapports qui existent entre l'acide butyrique et l'acide valérianique et à démontrer que ces deux corps ont la plus grande analogie de propriétés, non-seulement à l'état libre, mais encore à l'état de sels.

Cette thèse sera divisée en trois parties : dans la première, je passerai en revue les propriétés des acides valérianique et butyrique, leurs modes de production et les procédés à l'aide desquels on peut les distinguer.

Dans la deuxième, j'examinerai l'action de l'eau sur le valérianate et le butyrate de zinc.

Dans la troisième, j'étudierai l'action de la chaleur à une température élevée sur les acétate, formiate, butyrate et valérianate de zinc.

Enfin, dans un paragraphe spécial, je ferai connaître un nouvel antidote du foie de soufre et les expériences que j'ai faites sur des chiens pour démontrer son efficacité.

PREMIÈRE PARTIE.

PROPRIÉTÉS DES ACIDES BUTYRIQUE ET VALÉRIANIQUE.

Acide butyrique. — L'on sait que ce corps a été découvert par M. Chevreul dans les produits de la saponification du beurre. Ce savant chimiste étudia cet acide d'une manière presque complète et ne laissa que fort peu à faire à ceux qui l'ont suivi; aussi, quoique cet acide offrît des propriétés intéressantes, il était peu connu des chimistes, non-seulement parce qu'il revenait à un prix assez élevé et qu'il était sans usage, mais encore parce que son étude ne paraissait plus offrir un bien grand intérêt à ceux qui auraient voulu s'en occuper. Depuis quelques années cet état de chose a complétement changé, l'acide butyrique est aussi répandu qu'il était rare, et les moyens à l'aide desquels on l'obtient démontrent que dans un avenir plus ou moins prochain, la chimie produira des corps qui sont encore du domaine de la nature.

En étudiant la fermentation lactique, MM. Pelouze et Gélis (1) produisirent artificiellement l'acide butyrique et firent connaître un procédé qui permit d'obtenir de grandes quantités de cet acide. Depuis, beaucoup de chimistes ont constaté l'existence de ce corps dans une foule de circonstances : c'est ainsi qu'il a été retrouvé par M. Wurtz, dans les produits de la décomposition de la fibrine; par M. Scharling, dans des pommes de terre qui avaient fermenté; par le prince Louis-Lucien-Bonaparte (2), dans des farines avariées, associé à l'acide valérianique.

M. Schubert a vu que l'emploi de la viande en putréfaction, mélangée à de l'amidon, donnait de l'acide butyrique après quelques jours de fermentation. Ce fait me paraît exact; j'ai remarqué, en effet, que la formation de l'acide butyrique, ou plutôt celle du butyrate d'ammoniaque est d'autant plus prompte que la putréfaction a lieu plus rapide-

---

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. X, p. 434.

(2) *Compt. rend. de l'Ac. des sc.*, t. XXI, p. 1076.

ment. A ces corps il faut en ajouter beaucoup d'autres, puisqu'il résulte d'expériences que j'ai faites (1) que la plupart des plantes, tiges, racines et feuilles qui contiennent de l'amidon ou du sucre produisent, pendant leur fermentation, l'acide qui nous occupe en ce moment : ce serait donc un des corps dont la production serait la plus fréquente. On doit aussi à M. Broméis (2), à M. Lerch (3), à MM. Iljenko et Laskowski (4), des recherches intéressantes sur l'acide butyrique.

Quelle que soit son origine, cet acide possède les mêmes propriétés.

L'acide butyrique est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur de beurre rance très-prononcée et assez repoussante, plus léger que l'eau dans laquelle il se dissout facilement. C'est un acide puissant; en effet, il déplace les acides benzoïque et acétique, et, appliqué sur la langue, il la blanchit et y occasionne une douleur assez vive; il bout vers 164°; il est très-soluble dans l'alcool, se combine avec les oxydes métalliques, et forme des sels qui, excepté ceux d'argent, de protoxyde de mercure et de fer, sont solubles.

Il agit sur certains métaux et donne un dégagement de gaz hydrogène dont l'odeur est très-infecte; avec le fer, par exemple; mais il faut que ce métal soit réduit par l'hydrogène, autrement la décomposition de l'eau n'a pas lieu. En effet, met-on de la limaille de fer avec de l'acide butyrique étendu d'eau, il n'y a aucun dégagement de gaz; mais si l'on vient à y projeter du fer réduit par l'hydrogène, le dégagement de gaz a lieu : des bulles partent du centre du liquide et viennent crever à la surface, en même temps qu'une portion du métal oxydé se dissout, et vient surnager la liqueur sous forme d'une pellicule grise, puis brune, de butyrate de fer. Les carbonates sont décomposés par l'acide butyrique étendu ou concentré; mais si l'acide concentré est mêlé d'alcool absolu, la décomposition des carbonates n'a pas lieu, et ces sels ne sont décomposés que si l'on étend d'eau l'acide alcoolisé. On se rappelle que M. Pelouze (5) a fait

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. VI, p. 349.
(2) *Rev. scientif.*, t. XIII, p. 436.
(3) *Rev. scientif.*, t. XVI, p. 499.
(4) *Rev. scientif.*, t. XXIII, p. 358.
(5) *Ann. de chim. et de phys.*, 2e série, t. L, p. 316.

connaître des faits analogues pour l'acide acétique mêlé d'alcool. Avec la potasse, l'acide butyrique forme un sel déliquescent; avec la soude, la baryte, la chaux, des sels qui cristallisent sous forme de paillettes ou d'aiguilles. Le butyrate de baryte, et en général tous les butyrates, jouissent de la propriété, lorsqu'on les met à la surface de l'eau, d'éprouver un mouvement giratoire analogue à celui du camphre. L'acide butyrique précipite les acétates de cuivre, de plomb. L'un de ces caractères nous servira plus tard à distinguer l'acide butyrique de l'acide valérianique.

L'acide butyrique éthérifie l'alcool, le méthylène, lorsque ces corps ont été mêlés préalablement avec de l'acide sulfurique. Toutes ces propriétés sont importantes à noter, puisque nous allons les retrouver en grande partie dans l'acide valérianique.

Acide valérianique. — De même que l'acide butyrique, l'acide valérianique ne fut pendant longtemps l'objet que d'un petit nombre de recherches. Il n'existait que dans quelques laboratoires de chimie, tant à cause de son prix élevé que de la difficulté à l'obtenir. Depuis quelque temps son usage s'étant répandu, et un grand nombre de procédés ayant été donnés pour le préparer, il est devenu très-commun, et son emploi, comme médicament, très-fréquent.

Parmi les chimistes qui ont examiné cet acide, il faut citer GROTE qui l'a découvert, PENZ et TROMMSDORFF (1), qui l'ont étudié d'une manière spéciale. Plus tard, MM. DUMAS et STAS (2) l'ont obtenu artificiellement en chauffant l'huile de pommes de terre avec de la chaux potassée, à une température constante, ne dépassant pas 170° C. Ces deux chimistes relevèrent quelques erreurs commises par leurs devanciers, et établirent le véritable point d'ébullition de cet acide, qui, suivant TROMMSDORFF, était de 132°. Depuis, M. BALARD (3) a retrouvé cet acide dans les croûtes de certains fromages du midi de la France. Ce même chimiste en a obtenu d'assez grandes quantités en oxydant l'huile de pommes de terre par certains agents chimiques. Le prince LOUIS-

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 2e série, t. LIV, p. 208.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 2e série, t. LXXIII, p. 128.
(3) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 315.

Lucien Bonaparte (1) a aussi étudié l'acide valérianique et les valérianates; il a fait connaître l'action thérapeutique de quelques-uns d'entre eux et les a proposés comme étant de bons médicaments. En France, MM. Devay et Guilliermond (2) furent les premiers qui essayèrent ces médicaments et en proposèrent l'emploi dans certaines maladies. Plusieurs autres chimistes et médecins essayèrent ces sels, et l'usage s'en répandit avec une rapidité vraiment extraordinaire; on employa les valérianates de zinc et de quinine. Mais nous verrons bientôt que la fraude s'en mêla, et que l'on vend encore dans le commerce du butyrate de zinc pour du valérianate.

Un grand nombre de procédés ont été indiqués pour préparer cet acide. Ceux de MM. Rabourdin (3), Righini (4), Peretti (5), Gossard (6), etc., etc., diffèrent peu les uns des autres. Toutefois, il en est deux que je dois mentionner : l'un, dû à M. Brun-Buisson, pharmacien à Voiron (7); l'autre a été donné par M. Lefort, pharmacien à Gannat (8).

Le procédé de M. Brun-Buisson est basé sur la propriété que possède l'essence de valériane de se transformer au contact de l'air en acide valérianique. Celui de M. Lefort consiste à oxyder cette essence à l'aide du bichromate de potasse additionné d'acide sulfurique. Ces deux derniers procédés sont avantageux, puisqu'ils permettent de retirer une plus grande quantité d'acide valérianique. L'on sait, en effet, que l'essence de valériane, d'après les recherches de MM. Gerhardt et Cahours, est formée de deux huiles, l'une, oxygénée, qui se transforme en acide valérianique sous l'influence de la potasse chauffée à 200°; l'autre, hydrocarbonée, qui est le valérène. L'acide valérianique a été

(1) *Journal de chim. méd.*, 2e série, t. VIII, p. 676, et *Comptes rendus de l'Ac. des sc.*, t. XXI, p. 1076.

(2) *Journ. de pharm.*, 3e série, t. VI, p. 382.

(3) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. VI, p. 310.

(4) *Journ. de chim. méd.*, 3e série, t. I, p. 364.

(5) *Journ. de chim. méd.*, 3e série, t. I, p. 433.

(6) *Journ. de chim. méd.*, 2e série, t. X, p. 560.

(7) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. X.

(8) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. X, p. 194.

obtenu également par M. Cahours (1) en oxydant l'huile de pommes de terre en présence de l'air et de l'éponge de platine; par M. Gerhardt (2), en faisant fondre de l'indigo ou de l'acide pimélique avec de l'hydrate de potasse; par M. Winckler (3), en traitant l'athamantine par l'acide sulfurique ou l'hydrate de potasse. MM. Meyer et Zenner (4) ont constaté sa présence dans la racine d'*angelica officinalis;* MM. Iljenko et Laskowski (5), dans le fromage de Limbourg; enfin plusieurs chimistes regardent cet acide valérianique comme identique avec l'acide phocénique, trouvé en 1818, par M. Chevreul, dans les baies du *viburnum opulus*, et il résulte des recherches de M. Léopold Von Moro (6) que non-seulement les baies, mais aussi l'écorce de cette plante, renferment de l'acide valérianique.

L'acide valérianique est liquide, incolore et d'une odeur particulière qui a quelque rapport avec celle de l'acide butyrique. Il est plus léger que l'eau, à la surface de laquelle il reste lorqu'elle en est saturée. L'alcool le dissout très-facilement. Il bout vers 175°. Il déplace l'acide benzoïque, l'acide acétique : c'est, comme on le voit, un acide assez puissant. A part les valérianates d'argent et de protoxyde de mercure, il forme avec les bases des sels généralement solubles. Tous les valérianates jouissent, comme les butyrates, de la propriété singulière de tournoyer rapidement à la surface de l'eau. Elle est surtout très-manifeste pour le valérianate de baryte qui ne le cède en rien, de ce côté, au butyrate de la même base. Versé dans l'acétate de plomb, l'acide valérianique y forme un dépôt blanc et comme huileux de valérianate de plomb.

Dans l'acétate de cuivre, il forme à la surface une couche verte et huileuse qui reste liquide pendant quelques minutes; le précipité se produit par l'agitation ; il prend alors un aspect solide; dans ce cas le valérianate de cuivre s'hydrate et forme un sel que l'on peut obtenir cristallisé en le

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 2e série, t. LXXV, p. 202.
(2) *Précis de chim. org.*, t. I, p. 547; t. II, p. 27.
(3) *Annu. de Berzél.*, 1843, p. 196 et 293.
(4) *Rev. scientif.*, t. XXIII, p. 360.
(5) *Rev. scientif.*, t. XXIII, p. 358.
(6) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. IX, p. 71.

dissolvant dans l'eau bouillante et laissant refroidir la dissolution. Ce sel diffère du butyrate de cuivre par sa couleur qui est plus foncée, celle du butyrate de cuivre étant d'un vert bleuâtre.

Cette réaction des acides butyrique et valérianique sur l'acétate de cuivre est très-importante à noter puisqu'elle permet de distinguer ces deux acides même lorsqu'ils sont mélangés. C'est ce réactif que nous avons employé, M. Huraut et moi, pour dévoiler la falsification du valérianate de zinc (1). Les valérianates de protoxyde de mercure et d'argent sont à peine solubles et cristallisent cependant sous forme de petites paillettes nacrées. Le valérianate de zinc est celui de ces sels qui a eu le plus de vogue comme médicament; il est cristallisé sous forme de paillettes comme l'acide borique; l'eau et l'alcool le dissolvent, mais après quelque temps il se décompose en un sous-sel insoluble et en un sel acide soluble. Il partage cette propriété avec le butyrate de zinc qui, comme lui, est décomposé par ces liquides.

Agité avec de l'alcool mêlé d'acide sulfurique, l'acide valérianique se combine avec l'éther mis à nu, et forme du valérianate d'oxyde d'éthyle (éther valérianique) qui étendu d'eau vient à la surface; on peut alors le séparer facilement par décantation. Ce procédé a été donné par MM. Pelouze et Gélis pour la préparation de l'éther butyrique; il réussit également bien pour celle de l'éther valérianique. Le méthylène est éthérifié, comme l'alcool, par l'acide valérianique; c'est alors du valérianate d'oxyde de méthyle que l'on obtient. Pour avoir ces corps purs il faut les agiter avec de l'eau et les distiller sur de la magnésie.

D'après tout ce que je viens de dire sur les acides butyrique et valérianique, on peut voir qu'ils ont une grande analogie de propriétés, mais les caractères que nous venons d'indiquer suffisent pour distinguer ces deux acides l'un de l'autre. Leur point d'ébullition, leur composition chimique et la manière dont ils se comportent avec l'acétate de cuivre, ne permettent pas de les confondre un seul instant.

---

(1) *Journal de pharm. et de chim.*, 3e série, t. IX, p. 430.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DE L'EAU SUR LE BUTYRATE DE ZINC.

L'eau dissout le butyrate de zinc sans l'altérer si elle n'est pas en trop grande quantité, et si sa température n'est pas trop élevée; mais si l'on porte à l'ébullition et que l'expérience se fasse dans un vase distillatoire, il passe un liquide très-acide et la liqueur dans la cornue, de limpide qu'elle était, se trouble et laisse déposer un sous-sel de zinc d'une composition qui n'est jamais constante; cette liqueur quoique renfermant un sous-sel est fortement acide. Si l'on continue la distillation en ajoutant dans la cornue de l'eau à mesure qu'elle s'évapore, on pourra retirer presque tout l'acide contenu dans le butyrate; toutefois, cela n'aura lieu qu'après plusieurs jours de contact avec l'eau. Alors, le liquide qui distille n'a plus de réaction acide et le produit restant dans la cornue se présente sous forme de poudre d'un blanc grisâtre dont on ne peut tirer une formule rationnelle, attendu qu'il est impossible d'obtenir un corps d'une composition constante.

Berzélius (1) dit que le butyrate de zinc peut, en effet, perdre presque tout son acide et n'en retenir que le seizième environ de son poids. Il est donc important lorsque l'on prépare ce sel, de ne point le maintenir pendant trop longtemps à l'ébullition puisque l'on n'obtiendrait plus qu'un sel basique mêlé à un sel acide. Il y a encore un autre inconvénient résultant d'une trop longue ébullition, puisque le sel se concentrant prend une consistance sirupeuse, et alors il ne cristallise plus; il peut rester ainsi pendant plusieurs jours sans qu'on y aperçoive le moindre rudiment de cristal. Mais il est un moyen simple et facile de rompre cette inertie : c'est d'abord d'ajouter quelques gouttes d'acide butyrique, afin d'avoir une liqueur transparente, puis d'y verser de l'eau chaude presque constamment; le sel cristallise en masse, ces cristaux sont un sous-sel de zinc.

(1) *Traité de chim.*, t. VII, p. 594, année 1833.

Cette action de l'eau sur les sels est plus générale qu'on ne le pense habituellement; nous verrons bientôt, en effet, qu'un grand nombre de sels sont décomposés, sous l'influence de l'eau, en sels basiques et en sels acides. Nous aurons également lieu de faire connaître un acétate de zinc qui est décomposable par l'eau, et que nous avons obtenu en étudiant l'action de la chaleur sur l'acétate ordinaire.

Le butyrate de zinc est d'une préparation facile. Il suffit, en effet, de saturer l'acide butyrique étendu de peu d'eau par du carbonate de zinc récemment préparé et d'évaporer jusqu'en consistance de sirop très-peu cuit pour le voir cristalliser par le refroidissement.

ACTION DE L'EAU SUR LE VALÉRIANATE DE ZINC.

Le valérianate de zinc, comme le sel que je viens d'étudier, est décomposé par l'ébullition dans l'eau; il distille de l'acide valérianique et il reste dans la cornue un sous-sel de zinc qui ne renferme également que très-peu d'acide valérianique; les analyses que j'ai faites de ce sel diffèrent trop les unes des autres pour que l'on puisse lui assigner une formule indiquant sa véritable composition.

Le valérianate de zinc s'obtient très-facilement en saturant l'acide valérianique par du carbonate de zinc. Il est trop connu pour que j'en parle plus longuement.

La décomposition de ces deux sels, sous l'influence de l'eau bouillante, en acides libres et en sous-sels, est un fait très-important à noter et sur lequel on n'insiste généralement pas assez. Il arrive souvent, en effet, que deux chimistes travaillant sur le même corps obtiendront des résultats différents, quoique paraissant opérer dans les mêmes conditions : c'est que, presque toujours on ne dose pas la quantité d'eau que l'on emploie ni le degré de chaleur auquel on a opéré.

Beaucoup de sels possèdent la propriété d'être décomposés par l'eau; MM. Meyrac, Woelher, Laurent, et récemment M. Barreswil, ont signalé des faits semblables.

Ce dernier chimiste a même vu que le borate de soude pouvait présenter une réaction alcaline ou acide suivant les quantités d'eau ajoutées

dans la dissolution. A ce sel on peut ajouter certains phosphates, arséniates, sulfates, nitrates, chlorures, qui, eux aussi, sont transformés en sels acides et en sous-sels. Ces faits sont importants à noter, et dans la pratique il est bon de ne pas les négliger si l'on veut obtenir certains corps ayant toujours une composition constante.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DE LA CHALEUR SUR QUELQUES SELS DE ZINC A ACIDES VOLATILS.

L'action de la chaleur sur les sels à acides organiques a été étudiée par un grand nombre de chimistes, et cependant ce n'est que depuis quinze ou vingt ans que cette étude a été faite d'une manière convenable et qu'elle a donné des résultats satisfaisants. Robiquet et Deyeux, MM. Bussy, Pelouze, Liebig, Gerhardt, Chancel et beaucoup d'autres chimistes, ont démontré que ces corps pouvaient se dédoubler à une certaine température et qu'ils donnaient un dégagement d'acide carbonique et un autre corps tantôt liquide tantôt solide appelé *acétone*, *margarone*, *stéarone* ou *butyrone*, selon qu'il provient d'un acétate, d'un margarate, stéarate ou butyrate.

Toutefois, ce fut M. Pelouze qui démontra, le premier, combien il était important d'opérer à des températures constantes si l'on voulait avoir des produits identiques, puisque les produits variaient avec le degré de température. L'action de la chaleur sur les acides gallique et malique en sont des exemples.

Je ne m'étendrai point plus longuement sur l'importance qu'acquiert en chimie une application bien entendue des températures constantes, beaucoup d'autres avant moi l'ont fait avec bien plus de talent que je ne pourrais le faire; seulement j'ai voulu par ce peu de mots fixer l'attention sur les nouveaux sels que je vais faire connaître et dont la production se fait à une température assez fixe.

1° *Acétate de zinc.* — Ce sel est blanc et cristallise sous forme de lames nacrées, comme onctueuses; il s'effleurit à l'air et renferme trois équivalents d'eau. Chauffé à 100°, il fond dans son eau qui se volatilise avec de petites quantités d'acide acétique; le sel se solidifie de nouveau pour ne plus se liquéfier que vers 190 à 195°; à ce degré de chaleur il se sublime un produit blanc, cristallisé sous forme d'écailles nacrées très-légères, et il passe en même temps un liquide d'une odeur aromatique particulière et qui n'est que de l'acétone; il ne se fait aucun dégagement de gaz. Si l'on porte plus loin le degré de chaleur, par exemple à 280 ou 300°, le produit volatil blanc cesse d'apparaître, ou plutôt il ne s'en forme que des quantités très-minimes salies par une huile rougeâtre appelée *dumasine* par M. Robert Kane; de l'acétone et du gaz acide carbonique mêlé de traces d'oxyde de carbone, complètent la série des corps qui prennent naissance à cette température. Dans la cornue il ne reste plus que de l'oxyde de zinc mêlé à des traces de charbon, si le degré de chaleur est variable, s'il est de 200, 250 ou 300° C., le produit dans la cornue n'est plus blanc, il renferme du métal mêlé à beaucoup de charbon.

Si au lieu de chauffer l'acétate de zinc pendant sept ou huit heures comme on doit le faire pour opérer la décomposition de 15 ou 20 gr. de ce sel, on l'arrête après trois ou quatre heures; alors le résidu qui se trouve dans la cornue n'est plus formé seulement par de l'oxyde de zinc, mais bien par un nouveau sel que décomposent des quantités d'eau déterminées. Ce n'est plus un sel neutre, mais bien un *acétate tribasique* qui est appelé, je pense, à jouer un rôle important dans les arts. Ce sel, en effet, laisse précipiter deux équivalents d'oxyde par un courant d'acide carbonique; l'hydrocarbonate qui se forme dans ce cas est d'une très-grande blancheur, et pourra, sans aucun doute, remplacer la céruse dans un grand nombre de circonstances.

Je ne crois pas devoir, quant à présent, m'étendre plus longuement sur les propriétés de cet acétate tribasique ni sur les moyens économiques de l'obtenir; faisant des essais en grand et n'étant pas encore arrivé à des résultats pratiques assez satisfaisants, j'en ferai connaître les propriétés et

quelques applications industrielles lorsque j'aurai surmonté quelques difficultés qui me restent encore à vaincre.

Acétate de zinc anhydre. — Ce sel est solide et cristallise sous forme de petites paillettes nacrées très-légères ; il est soluble dans l'eau, sans décomposition ; l'alcool le décompose en un sous-sel insoluble et en un sel acide. L'oxyde de zinc de ce sel est précipité par la potasse, la soude, l'ammoniaque, les carbonates alcalins ; toutefois, lorsque j'ai eu besoin de doser l'oxyde, j'ai obtenu de meilleurs résultats avec le bicarbonate de soude ou celui de potasse, et ce sont eux que je conseillerai d'employer pour doser cet oxyde. Ce sel est un acétate anhydre et non un acétate acide, ainsi que je l'avais cru pendant quelque temps. Ce n'est pas non plus un acétate à un équivalent d'eau, ainsi que l'on aurait pu le supposer. Les nombreuses expériences que j'ai faites ne me laissent aucun doute à cet égard ; et d'abord, avant d'en faire l'analyse, je l'ai chauffé à 100° pendant quelque temps afin de le priver de l'acide acétique et de l'acétone qui l'imprègnent, et il ne peut en être autrement, puisqu'il se forme au milieu même d'une atmosphère de ces produits, dont il faut le débarrasser pour l'avoir pur. Après l'avoir maintenu pendant plusieurs heures à 100°, je l'ai pesé, et je me suis assuré à différentes reprises qu'il ne perdait pas au delà de 3 à 3,5 p. 0/0, ce qui équivaudrait, en supposant que cette perte en poids fût due à l'eau, à 1/3 d'équivalent, ce qui n'est guère probable. En effet, si les corps qui se séparent à 100° formaient partie inhérente de ce sel, on devrait avoir des nombres à peu près identiques, ce qui n'a jamais lieu. On est donc en droit d'inférer que les corps qui se volatilisent à 100° ne s'y trouvent qu'accidentellement.

Voici les analyses que j'ai faites et les résultats auxquels je suis arrivé.

0gr.,380 de cet acétate volatil brûlé par l'oxyde de cuivre ont donné : 0gr.,112 d'eau et 0gr.,364 d'acide carbonique.

0gr.,710 de sel ont donné 0gr.,209 d'eau et 0gr.,682 d'acide carbonique.

0gr.,510 de sel ont donné 0gr.,152 d'eau et 0gr.,0,487 d'acide carbonique.

Je me suis arrêté, pour doser l'oxyde, au procédé par le bicarbonate de potasse ou de soude, qui m'a toujours mieux réussi que tous les autres.

moyens employés en pareille circonstance; et l'on doit, je crois, abandonner les carbonisations par l'acide nitrique toutes les fois qu'on opère sur un sel dont le métal est volatil, parce que, quoi qu'on fasse, il reste toujours un petit excès de charbon sous la couche d'oxyde, qui, mettant du métal à nu, se volatilise et conduit à des erreurs; c'est pour les éviter que j'ai eu recours à l'emploi des bicarbonates.

0gr.,380 de cet acétate décomposé par le bicarbonate de potasse m'ont donné 0gr.,168 d'oxyde de zinc, ou 44 p. 100.

Une deuxième analyse m'a donné 0gr.,272 d'oxyde pour 0gr.,612 d'acétate, ou 44.444 p. 100.

Une troisième analyse, faite sur 0gr.,526 d'acétate, m'a donné 44gr.,325 d'oxyde p. 100.

J'ai pris dans toutes ces expériences le nombre 512 pour l'équivalent de l'oxyde de zinc. On a donc en centièmes :

	Trouvé			Calculé
	I.	II.	III.	
Carbone.	26,105	26,198	26,039	26,098
Hydrogène.	3,263	3,267	3,296	3,262
Oxyde de zinc. . .	44,210	44,444	44,325	44,542
Oxygène.	26,422	26,091	26,123	26,098
	100,000	100,000	100,000	100,000

D'après ces faits, l'équivalent de l'acétate de zinc anhydre serait 1149,50 que l'on peut représenter par la formule :

$$C^4H^3O^3,ZNO.$$

J'ai dit qu'en chauffant l'acétate de zinc on pouvait obtenir pour résidu dans la cornue de l'oxyde de zinc, de l'acétate de zinc anhydre, de l'acide carbonique et de l'acétone; on peut exprimer cette réaction de la manière suivante :

$$2(C^4H^3O^3,ZNO) + 6HO = 6HO + CO^2 + C^3H^3O + ZNO + C^4H^3O^3,ZNO;$$

c'est-à-dire que 2 équivalents d'acétate de zinc cristallisé se transfor-

ment en 6 équivalents d'eau, 1 équivalent d'acide carbonique, 1 équivalent d'acétone et en 1 équivalent d'acétate de zinc anhydre; tous ces produits se volatilisent, et il reste 1 équivalent d'oxyde de zinc dans la cornue.

Je ne parle pas ici de la petite quantité de charbon qui se trouve presque constamment mêlée à l'oxyde de zinc, et dont la présence est inévitable dans ces sortes de recherches; tous les chimistes savent que la température ne peut être la même dans toutes les parties de l'appareil.

Ce sont bien là, en effet, les produits que l'on obtient quand on chauffe jusqu'à la fin l'acétate de zinc; mais si l'on arrête l'opération après plusieurs heures de conctact avec le feu, on obtient l'acétate tribasique qui reste alors, dans la cornue, mêlé à des traces d'oxyde; de l'acétone se dégage ainsi que de l'eau et des traces d'acide acétique; ces deux derniers corps se séparent à 100°. Il ne faut donc tenir compte que de ce qui se passe à une température supérieure; alors on obtient l'acétate tribasique dont j'ai dit quelques mots précédemment.

La formule suivante explique encore cette réaction; pour cela il faut prendre 5 équivalents d'acétate de zinc cristallisé :

$$5(C^4H^3O^3,ZNO) = C^4H^3O^3,ZNO + 3(C^3H^3O) + CO^2,ZNO + (C^4H^3O^3,3ZNO) + C^2O^4 + AQ;$$

c'est-à-dire que 5 équivalents d'acétate de zinc se transforment en 1 équivalent d'acétate de zinc anhydre, 3 équivalents d'acétone, 1 équivalent de carbonate de zinc, 1 équivalent d'acétate de zinc tribasique et 2 équivalents d'acide carbonique.

Toutes les expériences qui précèdent et toutes celles qui vont suivre ont été faites en maintenant la cornue dans un bain d'alliage fusible.

Plusieurs chimistes ont étudié l'acétate de zinc. Chenevix d'abord, dans un travail général sur les acétates (1), découvrit l'acétone dans les produits de la distillation de ce sel, et remarqua en outre, sans pousser plus loin ses recherches, que l'acétate de zinc se volatilisait en partie. De-

(1) *Ann. de chim.*, t. LXIX, p. 1.

puis, M. Woelckel (1) a étudié l'action de la chaleur sur l'acétate de zinc, et, comme Chenevix, il a reconnu que ce sel se volatilisait en partie; mais il regarde ce sublimé comme un acétate acide. M. Schindler a aussi étudié l'acétate de zinc; il parle d'un acétate à 1 équivalent d'eau. Ignorant le procédé que ce chimiste a suivi pour obtenir ce corps, je n'ai pu répéter ses expériences et par conséquent m'assurer du fait qu'il signale (2).

100 parties d'acétate de zinc donnent à peu près les quantités suivantes, en opérant, chaque fois, sur 15 ou 20 grammes:

Acétate anhydre. . . .	12 ou 15
Acétone.	14 à 16
Eau acide.	12 à 14
Carbonate de zinc. . .	60 à 62

2° *Formiate de zinc.* — Ce sel, chauffé à différentes reprises, ne m'a donné aucun produit volatil renfermant du zinc; seulement j'ai été conduit à observer un fait signalé par MM. Pelouze et Doebereiner. Ayant fait du formiate de zinc avec de l'oxyde de zinc ammoniacal, et ayant soumis ce sel au bain métallique, j'ai obtenu de notables quantités d'*acide prussique.* L'on sait que le formiate d'ammoniaque peut être représenté par de l'acide cyanhydrique et de l'eau.

3° *Butyrate de zinc.* — Précédemment, j'ai fait connaître presque toutes les propriétés chimiques de ce sel; il me reste à dire quel genre d'altération lui fait éprouver l'action d'une chaleur longtemps soutenue dans un bain d'alliage fusible. Ce sel fond vers 100°; il laisse dégager de l'eau acide puis il se solidifie pour se liquéfier vers 140°; vers 160°, il répand des vapeurs blanches qui viennent se réunir sous forme de liquide dans le col de la cornue et s'y condensent à l'état solide en formant des cristaux rayonnés. En portant le degré de chaleur jusqu'à 260°, il passe une grande quantité de butyrate anhydre, de la butyrone et de l'acide carbonique pur, et il reste dans la cornue de l'oxyde de zinc sali par de

(1) *Annu. Berzél*, 1841, p. 73.
(2) Millon, *Traité de chim.*, t. I, p. 574.

petites quantités de charbon. Le produit sublimé est blanc micacé, graisseux au toucher; il est soluble dans l'eau sans altération. L'alcool le décompose en un sous-sel et un sel acide. Le butyrate anhydre est fusible à 140°, et se solidifie à quelques degrés au-dessous. Pour l'avoir pur, il faut le maintenir fondu pendant quelque temps, afin de le débarrasser de la butyrone et de l'acide butyrique qui l'imprègnent : il est alors sans odeur.

1gr.,42 de butyrate de zinc chauffés avec du bicarbonate de potasse ont donné 0gr.,48 d'oxyde, ou 34.225 p. 100.

1gr.,11 de ce sel chauffés de la même manière, ont donné 0gr.,38 d'oxyde ou 34.546 d'oxyde p. 100.

L'analyse de ce sel par l'oxyde de cuivre m'a donné les résultats suivants :

0gr.,285 ont donné 0,426 d'acide carbonique et 0gr.,135 d'eau.

0gr.,404 ont donné 0gr.,594 d'acide carbonique et 0gr.,190 d'eau.

On a donc en centièmes :

	Trouvé		Calculé
	I.	II.	
Carbone.	40,099	40,701	40,014
Hydrogène.	5,222	5,263	5,222
Oxyde de zinc. . .	34,225	34,225	34,145
Oxygène.	20,454	19,811	20,619
	100,000	100,000	100,000

D'après les analyses que je viens de faire connaître, on peut voir que ce sel n'est que du butyrate de zinc anhydre dont la formule est représentée par $C^8H^7O^3$,ZNO et l'équivalent par 1499,50.

En prenant 2 équivalents de butyrate de zinc cristallisé, on peut expliquer ce qui se passe sous l'influence de la chaleur :

$$2(C^8H^7O^3,ZNO)+AQ=C^7H^7O+ZNO+CO^2+C^8H^7O^3,ZNO+AQ;$$

c'est-à-dire qu'il se forme 1 équivalent de butyrone, 1 équivalent d'acide carbonique, 1 équivalent de butyrate de zinc anhydre, et il reste dans la cornue 1 équivalent d'oxyde de zinc.

4°. *Valérianate de zinc.*—Ce sel ne se comporte pas de la même manière que le butyrate, ce qui pourrait servir, à la rigueur, comme moyen de distinguer ces deux sels. Le valérianate, en effet, ne donne pas aussi facilement un sel volatil, et la valérone que l'on obtient est en très-petite quantité. Quoi qu'il en soit, en maintenant longtemps le sel à une chaleur de 250°, il se volatilise un liquide huileux qui se solidifie dans le col de la cornue et prend un aspect de paraffine. Pour avoir des quantités notables de ce sel, il faut opérer sur de grandes quantités de valérianate de zinc. Le prix élevé de ce sel ne m'a pas permis de terminer entièrement son étude; cependant les résultats que j'ai obtenus et l'analogie qui existe entre l'acétate de zinc et le butyrate me font penser que ce sel volatil est aussi un valérianate de zinc anhydre.

Si l'on se reporte aux propriétés chimiques des acides valérianique et butyrique, aux circonstances dans lesquelles ils se forment, on est frappé au premier abord de voir ces corps si différents entre eux par leur composition. Ces faits ne sont point rares cependant, et la chimie organique nous en offre de nombreux exemples ; il me suffirait, pour le prouver, de citer les travaux de Fourcroy, de Richter, de Suersen sur l'acide formique, acide qui, pendant fort longtemps, a été regardé comme de l'acide acétique ; et cependant ces deux acides ont des caractères bien différents. Et pour revenir aux acides valérianique et butyrique, n'avons-nous pas vu prendre l'un pour l'autre le butyrate et le valérianate de zinc? Il ne faut donc pas, lorsqu'on examine un corps, s'en rapporter à quelques caractères particuliers, mais bien à l'ensemble des propriétés de ce corps; et si j'ai entrepris un travail sur ce sujet, c'est que j'ai voulu faire connaître, par des caractères simples et faciles, les moyens de distinguer l'un de l'autre l'acide butyrique et l'acide valérianique.

J'ajouterai qu'il résulte des faits que j'ai signalés, que les acides acétique, butyrique et valérianique sont des corps qui dérivent les uns des autres, et que, si jusqu'alors on n'est pas parvenu à transformer l'acide valérianique en acide butyrique et ce dernier en acide acétique, il faut s'en prendre à l'imperfection de nos procédés.

CONCLUSIONS.

Il résulte de ce travail : 1° que l'acide *butyrique* et l'acide *valérianique* peuvent être distingués facilement l'un de l'autre, à l'aide de l'*acétate de cuivre*;

2° Qu'il ne faut pas, dans la préparation des butyrate et valérianate de zinc, porter le liquide trop longtemps à l'ébullition, parce que l'on n'obtient pas un sel soluble, mais bien un sous-sel de zinc;

3° Que les acétate, butyrate et valérianate de zinc, donnent, lorsqu'on les chauffe au bain d'alliage, des sels anhydres avec un dégagement d'*acétone* pour l'acétate, de *butyrone* pour le butyrate, et de *valérone* pour le valérianate.

TOXICOLOGIE.

EMPOISONNEMENTS PAR LES SULFURES ALCALINS.

Il y a quelques mois j'avais l'honneur d'écrire la lettre suivante à M. le président de l'académie royale de médecine :

Les sulfures alcalins ne sont guère employés comme poisons pour attenter aux jours d'autrui; leur odeur et leur saveur détestables seraient bien suffisantes pour, le cas échéant, garantir les victimes. Ce n'est que par de fatales méprises que l'on a eu à traiter ces sortes d'empoisonnements, qui ont presque toujours été suivis de mort, tant il est difficile de s'opposer à l'action désastreuse d'une classe de poisons qui tuent par asphyxie, par corrosion et par absorption.

Les auteurs citent des observations où l'on constate avec un sentiment de vif regret l'insuffisance de l'art pour traiter ces empoisonnements; aussi ai-je saisi avec empressement l'indication donnée par M. le professeur Caventou dans ses leçons de toxicologie, relativement à la possibilité de trouver un agent chimique propre à annihiler à l'instant les effets de ces poisons après leur ingestion.

Dans un cas d'empoisonnement désespéré par le foie de soufre, M. Caventou a proposé l'emploi de l'acétate de plomb comme annihilant à l'instant l'action vénéneuse de ce composé chimique, ainsi que le prouvent deux expériences que je ferai connaître plus tard. Toutefois, j'ai eu

l'idée d'expérimenter l'acétate de zinc, qui, indépendamment de sa propriété vomitive, est moins toxique que l'acétate de plomb et tout aussi efficace.

Parmi les sels de zinc à acides végétaux et précipitables par l'acide sulfhydrique, j'ai donné la préférence à l'acétate sur le valérianate et le butyrate, parce qu'il est beaucoup plus répandu que ces deux sels et qu'il est à un prix bien inférieur. Quant au sulfate, je n'ai pas cru devoir l'employer, parce qu'étant presque toujours acide, ce sel n'est pas précipité par l'acide sulfhydrique.

Si nous jetons un coup d'œil sur les observations qui se trouvent consignées dans quelques ouvrages de toxicologie, et notamment dans celui de M. Orfila, on est frappé du peu d'efficacité des moyens proposés pour combattre les empoisonnements par le foie de soufre.

Ainsi, le docteur Chantourelle cite deux observations qui prouvent la vérité de mes assertions, puisque ce médecin emploie comme antidote le chlorure de soude (eau de javelle).

D'abord dans l'eau de javelle quel est le corps qui agit comme antidote? c'est le chlore; ce gaz, il est vrai, décompose l'hydrogène sulfuré libre en soufre qui se dépose, et en acide chlorhydrique qui en présence du foie de soufre ne cesse de le décomposer, en mettant constamment de l'hydrogène sulfuré à nu, lequel, pour ne pas asphyxier, a besoin d'être toujours en présence d'un excès de chlore, ce qui n'a jamais eu lieu dans la méthode proposée par le docteur Chantourelle.

Ce médecin attache une grande importance à l'emploi du chlorure de soude, parce qu'il détruit, dit-il, l'odeur désagréable de l'hydrogène sulfuré, odeur insupportable et qui fatigue le malade d'une manière pénible; mais l'acétate de zinc ou celui de plomb ont une action beaucoup plus énergique, puisqu'ils transforment immédiatement le foie de soufre en sulfure de zinc ou de plomb et en acétate de potasse, tous les deux inodores, ce que ne fait pas aussi complétement le chlorure de soude. Puis, il faut le dire, le chlorure de soude est un mauvais médicament à cause de son peu de stabilité : sa simple exposition à l'air pendant quelque temps suffit, en effet, pour qu'il soit presque totalement décomposé. Je le répète, c'est un pauvre moyen que l'emploi du chlorure de soude

pour combattre les empoisonnements par le foie de soufre. Et, du reste, deux expériences que j'ai faites avec le chlorure de soude, comparativement avec les acétates de zinc et de plomb, et que je vais relater plus bas, m'ont démontré l'inefficacité de cet antidote, puisque deux chiens sont morts, l'un après quelques secondes, l'autre après douze heures de souffrance.

Le docteur Lafranque a cité aussi une observation qu'il a été à même de faire sur un homme qui, par mégarde, avait avalé du foie de soufre; le traitement que ce médecin a prescrit est différent de celui du docteur Chantourelle et mérite d'être signalé. En effet, le docteur Lafranque a fait prendre des boissons gommeuses acidulées avec le jus de citron; c'est un traitement que je ne conseillerai jamais de suivre à cause du dégagement d'hydrogène sulfuré qui se manifeste et qui doit sans cesse fatiguer le malade; fatigue qui, au dire du docteur Chantourelle, était extrêmement grande et pénible. Quoi qu'il en soit, je ne me permettrai aucune réflexion à l'occasion de ce traitement, laissant à chacun le soin d'en tirer une conclusion.

D'après ces faits, l'on peut voir que les moyens proposés par ces deux médecins ne sont et ne peuvent être considérés comme des antidotes, puisqu'ils ne détruisent pas le poison non encore absorbé, et ce dernier, en continuant d'agir, condamne le patient à une mort certaine, car le foie de soufre ne tue pas seulement par asphyxie, ainsi que je l'ai dit, mais il agit encore par corrosion et par absorption. J'aurai même un fait assez curieux à citer et que j'ai observé en faisant, sur des chiens, des expériences dont les résultats font l'objet de cette note.

Les sels de zinc ont un avantage, ai-je dit, sur les autres corps proposés pour combattre les empoisonnements par le foie de soufre, à cause de la propriété vomitive qu'ils possèdent tous à un degré plus ou moins élevé. Or, la première chose à faire dans un cas d'empoisonnement c'est d'exciter les vomissements.

Douze chiens auxquels j'ai fait avaler 8, 10, 12 et 15 gr. de foie de soufre récemment préparé, dissous dans 30 à 60 gr. d'eau, et auxquels on a donné de suite 45 à 60 gr. d'acétate de zinc dissous dans 120 gr. d'eau, ont été sauvés; tous ceux, au contraire, qui ont avalé le foie de soufre,

sans l'antidote, sont morts presque immédiatement; un, seulement, n'a succombé qu'après dix heures de souffrances atroces; un autre a succombé au bout de deux heures.

J'ai dit que le foie de soufre était un des corps qui tuaient non-seulement par asphyxie, mais encore par absorption et par corrosion. Le fait suivant nous prouve qu'il a dû en être ainsi pour l'animal qui fait le sujet de cette observation. En effet, un chien ayant avalé 40 gr. de foie de soufre anciennement préparé, quoique assez bien conservé, et dissous dans 100 gr. d'eau, éprouva presque de suite des symptômes fort alarmants; je lui fis avaler aussitôt après, 40 gr. d'acétate de zinc dans 100 gr. d'eau, il parut revenir à la santé; il eut des vomissements blanchâtres, puis sanguinolents; ce caractère prouvait que l'antidote était en trop petite quantité et que le foie de soufre agissait sur les membranes de l'estomac; toutefois, je laissai l'animal sous cette influence. Après 48 heures de souffrances il succomba. J'en fis l'autopsie et j'observai que l'estomac était perforé en deux endroits et que dans plusieurs autres il était presque complétement détruit et contenait un liquide rougeâtre, d'une odeur d'œufs pourris. Ce fait nous prouve qu'il faut employer toujours un excès d'acétate de zinc afin d'éviter cette action du foie de soufre sur les organes de l'estomac; il n'y a pas d'inconvénient à ajouter un excès d'acétate de zinc, puisque ce sel est rejeté par les vomissements.

J'ai fait des expériences comparatives avec l'acétate de plomb et le chlorure de soude, et les résultats obtenus avec l'acétate de plomb me semblent concluants, puisque les chiens ont été sauvés. Avec le chlorure de soude, les résultats ont été négatifs; les deux chiens sont morts, l'un presque de suite, le deuxième après douze heures, et cependant j'avais donné dans les deux cas un excès de chlorure. Quant au sel de plomb, pour 15 gr. de foie de soufre, je donnai 40 gr. d'acétate de plomb dissous dans 100 gr. d'eau.

Je conclus de ces expériences :

1° Que le chlorure de soude ne doit pas être employé comme antidote du foie de soufre;

2° Que l'acétate de plomb peut être employé pour combattre les

empoisonnements par le foie de soufre, ainsi que l'a recommandé M. le professeur Caventou ;

3° Que l'acétate de zinc doit être préféré, d'abord parce qu'il est moins toxique, et aussi à cause de ses propriétés vomitives.

En terminant ce travail, qu'il me soit permis de donner au savant profond, à l'homme bienveillant, à mon illustre maître, feu Robiquet, le tribut de regrets vivement sentis.

Je prie MM. les professeurs Bussy et Caventou d'agréer ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour les savantes leçons que j'ai reçues d'eux, et pour toute la bienveillance dont ils m'ont constamment honoré.

Vu bon à imprimer.

Le Directeur de l'École :

BUSSY.



PARIS. — IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
Rue Racine, 28, près de l'Odéon.